

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ
В ЦИКЛИЧЕСКИХ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ
РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ**

**С. И. Дворецкий¹, Д. С. Дворецкий¹, Е. И. Акулинин¹,
В. Б. Усачев², В. А. Беляев²**

*Кафедра «Технологии и оборудование пищевых и химических производств» (1),
bio-topt@yandex.ru; ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия;
АО «НИИ НПО «Луч» (2), Протвинский филиал,
Московская обл., Протвино, Россия*

Ключевые слова: адекватность модели; алгоритм определения структуры; динамика сорбции; математическая модель; структура модели; физико-химическая модель; циклический процесс.

Аннотация: Рассмотрены особенности организации процесса разделения газов по технологии короткоциклового адсорбции. Сформулирована постановка задачи и разработана обобщенная процедура построения математических моделей циклического процесса динамики сорбции возрастающей сложности на основе учета особенностей физико-химических явлений в системе «газовая смесь – адсорбент». Разработан алгоритм определения структуры математической модели динамики сорбции минимальной сложности, обеспечивающей адекватность реальному процессу функционирования установки короткоциклового адсорбции при разделении газовых смесей и концентрировании продуктового газа. Приведены примеры построения математических моделей динамики сорбции различной сложности.

Обозначения

a_i – величина адсорбции i -го компонента в составе неподвижной среды, об. %;
 a_i^* – равновесная величина адсорбции i -го компонента, моль/г;
 \mathbf{b} – вектор параметров/коэффициентов математической модели процесса динамики сорбции;
 c_i – концентрация i -го компонента в составе подвижной фазы в расчете на единицу объема пористой среды (адсорбента), об. %;
 c_i^* – концентрация адсорбтива на поверхности раздела фаз, равновесная текущей величине адсорбции, об. %;
 $c_i^{\text{in}}, c_i^{\text{out}}$ – составы газовой фазы на входе и выходе из адсорбера соответственно, об. %;

c_{pa}, c_{pg} – удельные теплоемкости адсорбента и газовой смеси соответственно, Дж/(моль·К);
 $D_{l,i}, D_{m,i}, D_{l,i}$ – коэффициенты соответственно квазидиффузии, молекулярной и продольной диффузии, м²/с;
 D_i^* – эффективный квазидиффузионный коэффициент переноса, м²/с;
 G – объемный расход потока газовой смеси, м³/с;
 $G^{\text{in}}, G^{\text{out}}$ – объемные расходы на входе и выходе из адсорбера соответственно, м³/с;
 h_i – теплота сорбции i -го компонента, Дж/моль;

i, k – номер и число компонентов смеси веществ соответственно;

l_1, l_2 – прямоугольные координаты, в которых рассматривается движение веществ;

M_g – молекулярная масса газовой смеси, кг/кмоль;

$P_{ads}^{in}, P_{des}^{in}$ – давления на входе в слой адсорбента на стадиях адсорбции и десорбции соответственно, Па;

P_{ads}^{out} – давление на выходе адсорбера, Па;

P_i – парциальное давление i -го компонента газовой смеси, Па;

$P(l, \tau)$ – распределение давления в слое адсорбента, Па;

r_{gr} – радиус сферической гранулы адсорбента, м;

S – площадь сечения переноса сорбируемого вещества внутри пористой среды, м²;

S_{sp} – удельная поверхность гранул адсорбента, м²/м³;

T_a, T_g – температуры адсорбента и газовой фазы в слое адсорбента соответственно, К;

T_g^{in}, T_g^{out} – температуры газовой фазы на входе и выходе из адсорбера, К;

u – линейная скорость потока в пористой среде адсорбента, м/с;

q – плотность внутреннего источника (или оттока) тепла, Вт;

x^3, y^3 – экспериментально измеренные входные и выходные переменные;

x, y – векторы независимых (входных) и зависимых (выходных) переменных объекта моделирования (процесса динамики сорбции);

α – коэффициент теплоотдачи от поверхности гранул адсорбента к потоку движущейся фазы, Вт/(К·м²);

β_i – эффективная константа скорости диффузии, с⁻¹;

β', β_i'' – константы скорости внешней и внутренней диффузии соответственно, с⁻¹;

$\delta_{ж}, \rho_1$ – «желаемая» и расчетная невязки между экспериментальными и расчетными данными;

λ_a, λ_g – коэффициенты теплопроводности соответственно адсорбента и газовой смеси вдоль линии тока, Вт/(м·К);

ε – порозность слоя адсорбента, м³/м³;

μ_g – динамическая вязкость газовой смеси, Па·с;

ρ_a, ρ_g – плотности соответственно адсорбента и газовой смеси, кг/м³;

τ – время процесса сорбции, с;

τ_{ads}, τ_{des} – продолжительности стадий адсорбции и десорбции соответственно, с;

ζ – коэффициент сферичности гранул адсорбента;

ξ – помеха при определении экспериментальных данных;

Введение

Общая теория динамики сорбции формулирует самые общие закономерности и методы, справедливые для любых видов сорбции. Для количественного математического описания динамики процесса сорбции обычно применяют феноменологический метод, устанавливающий функциональные зависимости между величинами, характеризующими физическое явление с макроскопической точки зрения. При феноменологическом подходе в решении задач динамики сорбции исходят из основного допущения, что данный процесс является непрерывным процессом, а адсорбент рассматривается как некоторая проницаемая для газового потока фаза, в которой непрерывно и равномерно распределена «сорбционная активность» адсорбента [1, 2].

Задача заключается в том, чтобы, зная исходные концентрации веществ в газовой смеси, характер взаимодействия между адсорбентом и компонентами газовой смеси, а также другие условия, влияющие на движение и распределение сорбируемых веществ, найти функции пространственного распределения компонентов газовой смеси (адсорбтива) в сорбирующей среде (слое адсорбента) для любого момента времени. Это прямая задача динамики сорбции. Для хроматографии

имеет важное значение и обратная задача: найти исходный состав смеси и концентрации анализируемых веществ в ней, определив экспериментально распределение веществ в сорбирующей среде (слое адсорбента). Прямая и обратная задачи решаются с использованием математической модели (ММ) динамики сорбции.

Для решения прямой и обратной задач динамики сорбции составляют систему дифференциальных уравнений, количественно описывающих динамику процесса сорбции; при этом проблема заключается в определении структуры данной системы уравнений ММ, обеспечивающей ее адекватность реальным процессам сорбции и хроматографии.

Цель работы – постановка задачи и разработка алгоритма определения минимально сложной системы дифференциальных уравнений ММ динамики процесса сорбции, обеспечивающей адекватное описание циклического процесса адсорбционного разделения газовых смесей и концентрирования продуктового газа до заданной чистоты.

Постановка задачи

Процесс газоразделения по технологии короткоциклового адсорбции (КЦА) заключается в последовательной организации стадий адсорбции и десорбции с разными характеристиками потоков на входе и выходе из адсорберов (рис. 1). Число используемых адсорберов и стадий в цикле (см. рис. 1, а) связано с необходимостью оптимизации затрат на компримирование и вакууммирование газовых смесей, а также повышения степени извлечения целевого продукта при работе установки. В работах [3 – 10] рассматривались различные варианты организации многоадсорберных схем с числом адсорберов от 2 до 16 и количеством стадий от 6 до 12 [11 – 30].

Стадия 1 – адсорбция. В период $(0 - \tau_1)$ в адсорбер поступает питающий поток П (см. рис. 1, б) и осуществляется стадия адсорбции (см. рис. 1, а). На выходе формируется продуктовый поток Пр (см. рис. 1, б), обогащенный целевым газом. Процесс продолжается до нарушения требований к чистоте продуктовой газовой смеси в продуктовом потоке. При этом концентрация адсорбата уменьшается по мере приближения к выходу из адсорбера. В целях повышения эффективности регенерации адсорбента часть выходящего из адсорбера потока (см. рис. 1, б) направляется в параллельно работающий адсорбер на стадию 4 для регенерации адсорбента (противоточной его промывки) (см. рис. 1, а).

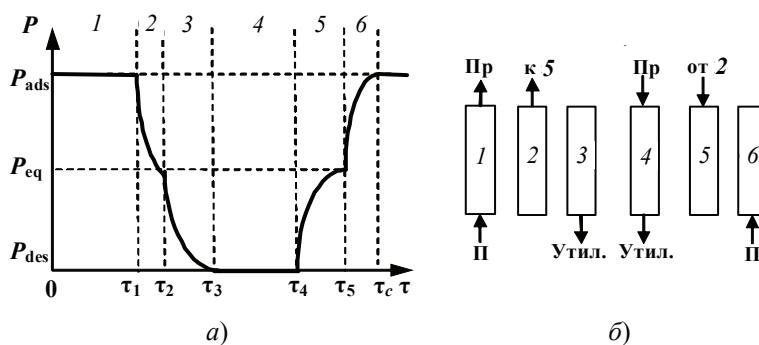


Рис. 1. Циклограмма работы (а) и схема потоков (б) для одного адсорбера установки КЦА в течение цикла:

стадии цикла: 1 – адсорбция; 2 – сброс давления; 3 – понижение давления; 4 – противоточная промывка; 5 – подъем давления; 6 – повышение давления питающим потоком; П – питающий поток; Пр – продуктивный поток; Утил. – поток на утилизацию

Стадия 2 – сброс давления. По окончании стадии 1 подача газа в адсорбер прекращается и происходит переключение выходного потока на выход смежного адсорбера, прошедшего регенерацию и находящегося на стадии 5 – подъема давления до рабочего. За короткий промежуток времени ($\tau_1 - \tau_2$) из адсорбера выходит газовая смесь, преимущественно заполняющая пустоты между гранулами адсорбента, с характеристиками, близкими к продуктовой. Продолжительность данной стадии должна быть обоснована расчетами, чтобы концентрация адсорбированных за время прохождения стадии примесей не привела к значительному уменьшению емкости адсорбента и снижению эффективности работы установки в целом.

Стадия 3 – понижение давления. В период ($\tau_2 - \tau_3$) при дальнейшем снижении давления происходит десорбция адсорбированных компонентов. Исходящий из адсорбера газовый поток в зависимости от своих характеристик направляется либо на утилизацию (см. рис. 1, б) либо используется для поднятия давления в смежных адсорберах установки.

Стадия 4 – противоточная промывка. В период ($\tau_3 - \tau_4$) осуществляется десорбция оставшихся в адсорбенте поглощенных компонентов, сопровождаемая противоточной подачей части продуктового потока (Пр) (см. рис. 1, б) из смежного адсорбера, находящегося на стадии 1. Стадия используется для десорбции при противоточной промывке (см. рис. 1, а) оставшихся в слое нецелевых компонентов газовой смеси до уровня, определяемого изотермой сорбции.

Стадия 5 – подъем давления. В период ($\tau_4 - \tau_5$) происходит противоточное заполнение адсорбера газовым потоком со стадии 2, использование которого обеспечивает экономию энергии на поднятие давления газа до рабочих характеристик и сохранение продуктового газа, который остается в рабочем контуре установки.

Стадия 6 – повышение давления питающим потоком. В период ($\tau_5 - \tau_6$) осуществляется повышение давления в адсорбере до рабочих характеристик путем подачи газовой смеси П и переход к стадии 1.

Учитывая особенности организации и продолжительность стадий, использование ММ динамики сорбции целесообразно только на стадиях адсорбции 1 и противоточной промывки 4. Для расчета характеристик, влияющих на работу установки на стадиях 2, 3, 5, 6 возможно использование упрощенных инженерных методик [31].

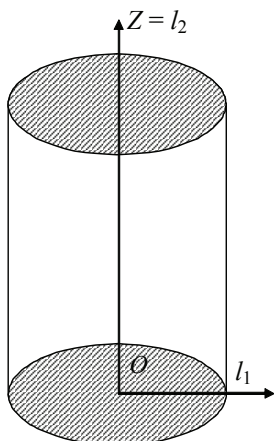


Рис. 2. Система координат $O l_1 l_2$ в адсорбере

Рассмотрим процессы в адсорбере, протекающие на стадиях адсорбции и десорбции. Пусть имеется пористая среда с высокоразвитой поверхностью (например, слой гранулированного адсорбента в адсорбере), обладающая сорбционной способностью, и в эту среду вводится газовый поток смеси веществ (рис. 2). Введем в рабочем пространстве адсорбера прямоугольную систему координат $O l_1 l_2$, в которой ось Oz совпадает с продольной осью $O l_2$ адсорбера (слоя адсорбента), а начало системы координат соответствует «лобовому» слою адсорбента (см. рис. 2).

В самом общем виде ММ динамики сорбции должна учитывать [1]: баланс веществ в процессе их движения в составе подвижной газовой среды и распределение в сорбирующей среде (слое адсорбента), кинетику и статику сорбции веществ, гидродинамику процесса движения потока газовой смеси веществ

в пористой среде адсорбента, баланс тепла и теплопередачу в процессе сорбции в системе «движущийся поток газовой смеси – адсорбент». Характер движения и распределения сорбируемых веществ в слое адсорбента определяется также начальными и граничными условиями осуществления процесса сорбции.

Искомую ММ динамики процесса сорбции символически будем обозначать как $F(x, y, b) = 0$ и полагать, что она включает дифференциальные уравнения в частных производных первого и второго порядков с краевыми условиями, обыкновенные дифференциальные уравнения с начальными условиями и конечные уравнения, где вектор b неизвестен и подлежит определению по экспериментальным данным x^3, y^3 [2].

Структура $F(x, y, b)$ уравнений ММ динамики процесса сорбции неизвестна, будем строить ее, опираясь на гипотетические знания, аккумулированные в физико-химической модели (ФХМ) процесса адсорбционного разделения газовых смесей.

Структурная схема процесса адсорбционного разделения газовой смеси как объекта математического моделирования приведена на рис. 3; $l = \{l_1, l_2\}$ – пространственные переменные.

Построение ММ динамики циклического процесса адсорбционного разделения газовых смесей заключается в определении структуры $F(x, y, b)$ уравнений ММ и идентификации их параметров/коэффициентов b^* по экспериментальным данным x^3, y^3 ($y^3 = y + \xi$) таких, что решение этих уравнений с найденными b^* будут в достаточной мере близки к выходным переменным y процесса динамики сорбции, свободным от помехи ξ .

Структура $F(x, y, b)$ корректируется в зависимости от принятых допущений, основанных на имеющейся информации об особенностях технологического процесса адсорбционного разделения газов (табл. 1). Для обоснованного выбора допущений желательно осуществить приближенный инженерный расчет процесса адсорбции и оценить требуемый объем адсорбента в адсорберах, а также примерные параметры (давления адсорбции и десорбции, длительность стадий) осуществления процесса разделения газов.

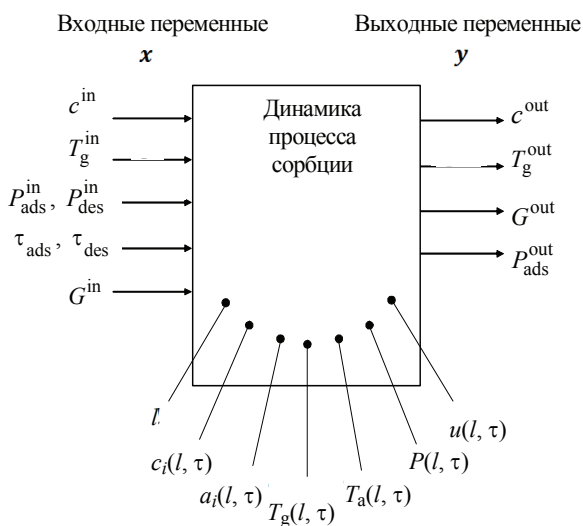


Рис. 3. Результаты анализа адсорбционного процесса разделения газовых смесей

Таблица 1

**Структура физико-химической модели
процесса динамики сорбции при разделении газовых смесей**

Пространственная размерность задачи		
1. Одномерная (1D)	1а. Двухмерная (2D)	
Многокомпонентность газовой смеси		
2. Бинарная	2а. Многокомпонентная	
Преобладающий механизм сорбции		
3. Диффузионный (физическая адсорбция)	3а. Химический (хемосорбция)	
Учет конечности скорости массопереноса в модели		
4. Равновесная	4а. Неравновесная	
Учет изменения температуры в модели		
5. Изотермическая	5а. Неизотермическая	
Лимитирующая стадия процесса массопереноса		
6. Лимитирующее внешнедиффузионное сопротивление	6а. Лимитирующее внутридиффузионное сопротивление	6б. Учет по совокупности внешней и внутренней диффузий
Учет изменения скорости газовой фазы		
7. Скорость подвижной фазы постоянна (равна средней скорости)	7а. Скорость подвижной фазы постоянна (равна средней скорости), а вероятность отклонения реальных скоростей от средней скорости учитывается введением в уравнение баланса веществ коэффициента квазидиффузии, характеризующего добавочный (к молекулярному) продольный перенос веществ вдоль линии тока	7б. Скорость подвижной фазы переменная по высоте адсорбера, учитывается уравнением неразрывности потока
Учет изменения давления газовой фазы		
8. Перепад давлений в слое значителен	8а. Перепад давлений в слое незначителен	

При этом целесообразно рассматривать наиболее простой случай – равновесную изотермическую адсорбцию (кинетика процесса и влияние тепловых эффектов не учитывается) при постоянной скорости газа в адсорбере.

При формировании системы допущений целесообразно учитывать следующие соображения:

– если высота адсорбера установки КЦА превышает его внутренний диаметр в несколько раз, а влияние пристеночных эффектов незначительно, допустимо использование одномерной модели, предполагающей, что в сечении адсорбера распределение параметров равномерно и они изменяются только в аксиальном направлении [31, 32];

– большинство адсорбционных процессов в зависимости от значений давлений, температур, скоростей потоков и концентраций компонентов может протекать как в равновесных (кинетика адсорбции влияет незначительно), так и неравновесных (кинетика адсорбции влияет значительно) условиях;

– при малой концентрации сорбируемых компонентов в газовой смеси и, соответственно, малых тепловых эффектах адсорбции/десорбции может быть принята изотермическая модель процессов в адсорбер;

– при значимых тепловых эффектах, а также при наличии стока тепла в окружающую среду из-за отсутствия теплоизоляции адсорбента целесообразно построение неизотермической модели динамики сорбции;

– сорбция компонентов газовой смеси при движении газового потока в слое адсорбента приводит к изменению массовой скорости потока, что должно учитываться при значительном изменении содержания компонентов в газовой смеси (предварительно в ходе приближенного инженерного расчета должна быть дана оценка значимости изменения содержания компонентов);

– соотношение скорости газового потока, высоты слоя и размера частиц адсорбента влияет на величину перепада давлений в слое адсорбента и необходимость ее учета;

– в случае, когда диаметр адсорбента составляет менее 10–15 диаметров гранул адсорбента, влияние пристеночных эффектов возрастает, что приводит к необходимости рассмотрения двумерной модели (параметры в сечении адсорбента существенно изменяются).

Для сформированной с использованием принятых допущений структуры $F(x, y, b)$ необходимо определить вектор коэффициентов b .

С помощью специальных методик и аналитического оборудования (например, анализатор газовой сорбции высокого давления ISorb [33]) получают экспериментальные изотермы адсорбции (например, уравнения Дубинина–Астахова, Ленгмюра и т.д. [34, 35]), позволяющие рассчитывать непрерывное поле значений равновесной концентрации компонентов a_i^* в рабочих диапазонах изменения температур T и давлений $Pa_i^*(T, P)$.

Для экспериментального расчета кинетических коэффициентов компонентов газовой смеси (при использовании модели неравновесной сорбции) необходимы кинетические кривые, полученные в рабочих диапазонах осуществления процесса с использованием специализированного экспериментального стенда [5].

Методика построения математической модели динамики сорбции

Обобщенная процедура построения ММ процесса динамики сорбции состоит из следующих этапов [36].

1. Определение структуры $F(x, y, b)$ уравнений ММ.

2. Фиксация двух наборов экспериментальных данных x^3, y^3 и \tilde{x}^3, \tilde{y}^3 , полученных на исследуемом объекте.

3. Определение вектора параметров/коэффициентов $b^* = b(x^3, y^3)$ ММ (или параметрический синтез ММ) по экспериментальным данным x^3, y^3 из первого набора.

4. Анализ адекватности математической модели $F(x, y, b^*) = 0$ процессу адсорбционного разделения газовых смесей по экспериментальным данным x^3, y^3 из второго набора.

5. Обеспечение адекватности ММ $F(x, y, b^*) = 0$. Достигается путем усложнения структуры ФХМ модели, то есть учета явлений (см. табл. 1), которые ранее были приняты незначимыми (постоянными).

На каждом этапе данной процедуры требуется решать одну или несколько частных задач, используя при этом разные методы и алгоритмы.

Получение структуры (или структурная идентификация) ММ динамики сорбции заключается в определении структуры $F(x, y, b)$ такой, что ММ $F(x, y, b) = 0$ будет описывать поведение циклического адсорбционного процесса с допустимой или желаемой погрешностью $\delta_{ж}$. Можно предложить эвристический алгоритм выбора подходящей структуры $F(x, y, b)$ ММ, который базируется на принципе «от простого – к сложному» и понятии сложности структуры $F(x, y, b)$. Сконструируем ряд приемлемых структур $F_1(x, y, b), F_2(x, y, b), \dots, F_i(x, y, b), F_m(x, y, b)$ таких, что в определенном смысле каждая i -я структура сложнее $(i - 1)$ -й. В качестве количественного показателя сложности структуры можно принять, например, количество учитываемых физико-химических явлений (см. табл.1), число стадий в цикле работы установки КЦА, порядок производной функции y , размерность вектора параметров/коэффициентов $b = (b_1, b_2, \dots, b_k)$, подлежащих определению и т.д.

Затем методом активного эксперимента необходимо получить на исследуемом объекте два независимых набора экспериментальных данных: первый набор x^3, y^3 , где $x^3 = \{x_j^3\}, y^3 = \{y_j^3\}, j = 1, \overline{N}$ – для определения вектора параметров $b = (b_1, b_2, \dots, b_k)$, второй набор \tilde{x}^3, \tilde{y}^3 – для анализа и обеспечения адекватности ММ.

Алгоритм определения структуры $F(x, y, b)$.

Шаг 1. Возьмем самую простую (минимально сложную) структуру $F_1(x, y, b)$, построим на ее базе ММ динамики сорбции $F_1(x, y, b)$.

Шаг 2. Для данной структуры $F_1(x, y, b) = 0$ по экспериментальным данным x^3, y^3 определим вектор $b_1^* = b(x^3, y^3, F_1)$.

Шаг 3. Подставим найденный параметр b_1^* в уравнение $F(x^3, y, b_1^*) = 0$ и найдем решение $y_1(\tilde{x}^3, b_1^*)$.

Шаг 4. Вычислим "невязку" (разность) между экспериментальными данными \tilde{y}^3 и расчетными $y_1(\tilde{x}^3, b_1^*)$: $\|\tilde{y}^3 - y_1(\tilde{x}^3, b_1^*)\|^2 = \rho_1$.

Шаг 5. Сравним ρ_1 с $\delta_{ж}$: если $\rho_1 < \delta_{ж}$, то задача структурной идентификации решена, то есть построена подходящая ММ, удовлетворяющая требованиям пользователя; если $\rho_1 \geq \delta_{ж}$, то возврат к шагу 1 с использованием более сложной структуры $F_2(\cdot)$ и т.д. до тех пор, пока для некоторой структуры $F_{\lambda^*}(\cdot), \lambda^* < m$ не выполнится условие $\rho_{\lambda^*} < \delta_{ж}$.

Данный эвристический алгоритм отнюдь не гарантирует нахождение подходящей структуры и самой ММ динамики сорбции по конечному списку структур $F_{\lambda^*}(\cdot), \lambda^* = 1, m$.

Примеры получения структуры математической модели циклического процесса адсорбционного разделения газовых смесей

Преобразуем задачу получения структуры ММ циклического процесса адсорбционного разделения газовых смесей в более «узкую» и более определенную задачу эвристического выбора подходящей структуры $F(x, y, b)$, наиболее полно учитывающей наши знания об исследуемом технологическом процессе и соответствующей требованиям к качеству построенной ММ.

Непосредственное формирование аналитической структуры $F(x, y, b)$ и соответствующей модели $F(x, y, b) = 0$ заключается в использовании известных уравнений, описывающих выбранные из табл. 1 физико-химические явления, и выводе дифференциальных уравнений баланса субстанции (массы, энергии, импульса) с учетом конструкции оборудования установки КЦА (в форме граничных условий) и свойств разделяемых газовых смесей и используемых адсорбентов.

Вариант 1. Модель, необходимая для приближенного инженерного расчета – оценки объема адсорбента в адсорберах и параметров установки газоразделения (1D-динамика равновесной изотермической адсорбции при малой концентрации сорбируемых компонентов в газовой смеси: 1, 2а, 3, 4, 5, 7а, 8) (см. табл. 1).

Для варианта 1 уравнения ММ циклического адсорбционного процесса разделения газовой смеси можно записать в следующем виде.

1. Согласно допущению 7а, концентрации сорбируемых веществ настолько малы, что изменением плотности в зависимости от концентрации веществ можно пренебречь $\rho = \text{const}$; кроме того скорость движения газовой фазы равна некоторой средней скорости, а вероятность отклонения реальных скоростей от этой средней скорости можно учесть путем введения коэффициента квазидиффузии, характеризующего добавочный продольный перенос веществ вдоль линии тока. В этом случае уравнение баланса веществ в процессе их движения и распределения в сорбирующей среде примет следующий вид:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial a_i}{\partial \tau} + u \frac{\partial c_i}{\partial z} = D_i^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}, \quad i = 1, 2, \quad (1)$$

где $0 < \tau \leq \tau_{\text{ads}}$ на стадии адсорбции, $\tau_{\text{ads}} < \tau \leq \tau_{\text{des}}$ на стадии десорбции; u может быть рассчитана по формуле $u = G/(\varepsilon St)$; $D_i^* = D_{m,i} + D_{l,i}$ – эффективный квазидиффузионный коэффициент переноса, учитывающий все эффекты продольного переноса статистической природы.

Начальные и граничные условия для уравнения (1):

$$c_i(z, 0) = c_i^0(z), \quad i = 1, n_l, \quad 0 \leq z \leq L;$$

на стадии адсорбции

$$c_i(0, \tau) = c_i^{\text{in}}(\tau); \quad \frac{\partial c_i(L, \tau)}{\partial z} = 0, \quad i = 1, 2;$$

на стадии десорбции

$$c_i(L, \tau) = c_i^{\text{out}}(\tau); \quad \frac{\partial c_i(0, \tau)}{\partial z} = 0, \quad i = 1, 2.$$

В этом варианте ММ принято допущение 4 о равновесном режиме динамики сорбции, то есть предполагается, что сорбционное равновесие устанавливается практически мгновенно.

2. Согласно допущению 8, изменение давления $P_{\text{ads/des}}$ в слое адсорбента описывается уравнением Эргуна [37, 38]

$$\frac{dP_{\text{ads/des}}}{dz} = - \left(\frac{150(1-\varepsilon)^2}{(2r_{\text{gr}}\zeta)^2 \varepsilon} \mu_g u + 1,75 M_g \rho_g \frac{1-\varepsilon}{2r_{\text{gr}}\zeta \varepsilon^3} u^2 \right). \quad (2)$$

Начальное условие для уравнения (2) $P_{\text{ads/des}}(0) = P_{\text{ads/des}}^0$.

3. Согласно допущению 5, уравнение теплового баланса для газовой фазы может быть записано следующим образом: $T(z, t) = \text{const}$.

Вариант 2. Модель процессов газоразделения при незначительной величине тепловых эффектов адсорбции/десорбции ввиду малой концентрации сорбируемых компонентов в газовой смеси (1D-динамика неравновесной изотермической адсорбции: 1, 2а, 3, 4а, 5, 6б, 7а, 8) (см. табл. 1).

Для варианта 2 уравнения ММ циклического адсорбционного процесса разделения газовой смеси можно записать в следующем виде.

1. Уравнение покомпонентного материального баланса – уравнение (1) с соответствующими начальными и граничными условиями.

2. Для описания диффузионной кинетики будем использовать приближенное феноменологическое уравнение

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial \tau} = \beta (c_i - c_i^*), \quad (3)$$

где c_i^* – равновесная концентрация, связанная функционально с α_i , определяемой изотермой сорбции, $i = 1, 2$.

Константа скорости диффузии по совокупности учитывает внешнюю и внутреннюю диффузии (при интрамицеллярной сорбции), так что

$$\frac{1}{\beta_i} = \frac{1}{\beta'_i} + \frac{1}{\beta''_i}, \quad i = 1, 2.$$

Физический смысл уравнения кинетики заключается в том, что движущая сила диффузионной кинетики сорбции – градиенты концентрации между точками вдали от мест сорбции и точками границы раздела фаз.

3. Согласно допущению 8, изменение давления $P_{\text{ads/des}}$ в слое адсорбента описывается уравнением Эргуна (2) с соответствующим начальным условием.

4. Согласно допущению 5, уравнение распространения тепла в движущейся газовой фазе может быть записано $T(z, t) = \text{const}$.

Вариант 3. Модель процессов газоразделения при малой концентрации сорбируемых компонентов в газовой смеси, наличии стока тепла в окружающую среду из-за отсутствия теплоизоляции адсорбера (1D-динамика неравновесной изотермической адсорбции: 1, 2а, 3, 4а, 5а, 6б, 7а, 8) (см. табл. 1).

Для варианта 3 уравнения ММ циклического адсорбционного процесса разделения газовой смеси можно записать в следующем виде.

1. Уравнение покомпонентного материального баланса – уравнение (1) с соответствующими начальными и граничными условиями.

Для описания диффузионной кинетики будем использовать приближенное феноменологическое уравнение (3).

2. Согласно допущению 8, изменение давления $P_{\text{ads/des}}$ в слое адсорбента описывается уравнением Эргуна (2) с соответствующим начальным условием.

3. Согласно допущению 5а, уравнение распространения тепла в движущейся газовой фазе может быть записано следующим образом [39, 40]:

$$c_{pg} \rho_g \frac{\partial T_g}{\partial \tau} + c_{pg} \rho_g u_g \frac{\partial T_g}{\partial z} + q - \frac{\alpha}{\varepsilon} S_{sp} (T_a - T_g) = \lambda_g \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2}, \quad (4)$$

где $S_{sp} = (1 - \varepsilon) \frac{3}{r_{gr}}$.

Внутренними источниками и поглотителями тепла q являются экзо- или эндотермические сорбционные процессы, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла.

Уравнение распространения тепла в адсорбенте запишется следующим образом [39 – 41]:

$$c_{pa}\rho_a \frac{\partial T_a(z, \tau)}{\partial \tau} + \alpha S_{sp} [T_a(z, \tau) - T_g(z, \tau)] - \sum_i h_i \frac{\partial a_i(z, \tau)}{\partial \tau} = \lambda_a \frac{\partial^2 T_a(z, \tau)}{\partial z^2}. \quad (5)$$

Краевые условия для уравнений ММ варианта 3, описывающей процессы адсорбции и десорбции в двухадсорбентной установке КЦА [41] приведены в табл. 2, 3.

Вариант 4. Модель процессов газоразделения при незначительной величине тепловых эффектов адсорбции/десорбции ввиду малой концентрации сорбируемых компонентов в газовой смеси при значительном влиянии пристеночных эффектов в адсорбере (2D-динамика неравновесной изотермической адсорбции: 1а, 2а, 3, 4а, 5, 6б, 7а, 8) (см. табл. 1).

Для варианта 4 уравнения ММ циклического адсорбционного процесса разделения газовой смеси можно записать в следующем виде.

1. Уравнение баланса веществ в подвижной фазе примет вид

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} + \frac{\partial a_i}{\partial \tau} + u \frac{\partial c_i}{\partial z} = D_{i,z}^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + D_{i,l}^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial l_1^2}.$$

Таблица 2

Начальные условия для уравнений математической модели варианта 3 для стадий адсорбции и десорбции

Адсорбция		Десорбция
$t = (n_c - 1)\tau_c,$ $n_c = 1,$ $0 \leq z \leq L$	$t = (n_c - 1)\tau_c,$ $n_c = 2, 3, \dots,$ $0 \leq z \leq L$	$t = \left(n_c - \frac{1}{2}\right)\tau_c,$ $n_c = 1, 2, \dots, 0 \leq z \leq L$
$c_i(z, 0) = 0$	$c_i(z, t) = c_{i,des}(z, \tau_{des})$	$c_i(z, t) = c_{i,ads}(z, \tau_{ads})$
$a_i(z, 0) = 0$	$a_i(z, t) = a_{i,des}(z, \tau_{des})$	$a_i(z, t) = a_{i,ads}(z, \tau_{ads})$
$T_g(z, 0) = 293 \text{ K}$	$T_g(z, t) = T_{g,des}(z, \tau_{des})$	$T_g(z, t) = T_{g,ads}(z, \tau_{ads})$
$T_a(z, 0) = 293 \text{ K}$	$T_a(z, t) = T_a^{des}(z, \tau_{des})$	$T_a(z, t) = T_{a,ads}(z, \tau_{ads})$
$v_g(z, 0) = \frac{G_{ads}^{in}(0)}{\varepsilon S_A}$	$v_g(z, t) = \frac{G_{ads}^{in}(t)}{\varepsilon S_A}$	$v_g(z, t) = \frac{G_{des}^{in}(t)}{\varepsilon S_A}$
$P_{ads}(z, t) = P_{env}$	$P(z, t) = P_{des}(z, \tau_{des})$	$P(z, t) = P_{des}(z, \tau_{ads})$
$P_{ads}(0, t) = P_{ads}^{in}(0)$	$P_{ads}(0, t) = P_{ads}^{in}(t)$	$P_{des}^{in}(L, t) = P_{ads}(L, \tau_{ads})$

**Граничные условия для уравнений математической модели варианта 3
для стадий адсорбции и десорбции**

Адсорбция		Десорбция	
$z = 0$	$z = L$	$z = 0$	$z = L$
$c_i(0, \tau) = c_{env,i}(\tau)$	$\frac{\partial c_i}{\partial z}(L, \tau) = 0$	$\frac{\partial c_i}{\partial z}(0, \tau) = 0$	$c_i(L, \tau) = c_{i,ads}(L, \tau)$
$T_g(0, \tau) = T_{env}(\tau)$	$\frac{\partial T_g}{\partial z}(L, \tau) = 0$	$\frac{\partial T_g}{\partial z}(0, \tau) = 0$	$T_g(L, \tau) = T_{g,ads}(L, \tau)$
$\frac{\partial T_a}{\partial z}(0, \tau) = \alpha S_{sp}[T_a(0, \tau) - T_{env}(\tau)]$	$\frac{\partial T_a}{\partial z}(L, \tau) = 0$	$\frac{\partial T_a}{\partial z}(0, \tau) = 0$	$\frac{\partial T_a}{\partial z}(L, \tau) = \alpha S_{sp}[T_a(L, \tau) - T_{g,ads}(L, \tau)]$
$v_g(0, \tau) = \frac{G_{ads}^{in}}{\varepsilon S_A}$	$\frac{\partial v_g}{\partial z}(L, \tau) = 0$	$\frac{\partial v_g}{\partial z}(0, \tau) = 0$	$v_g(0, \tau) = \frac{G_{des}^{in}}{\varepsilon S_A}$
$P_{ads}(0, \tau) = P_{ads}^{in}$	–	$P(0, \tau) = P_{env}(\tau)$	$v_g(0, \tau) = \frac{G_{des}^{in}}{\varepsilon S_A}$

2. Для описания диффузионной кинетики будем использовать приближенное феноменологическое уравнение (3). Согласно допущению 8, изменение давления $P_{ads/des}$ в слое адсорбента описывается уравнением Эргуна (2) с соответствующим начальным условием.

4. Согласно допущению 5, уравнение распространения тепла в движущейся газовой фазе может быть записано $T(z, t) = const$.

В соответствии с приведенным выше алгоритмом, формируемой последовательностью ММ динамики сорбции возрастающей сложности и проверкой адекватности каждой модели определяется минимально сложная структура уравнений ММ циклического адсорбционного процесса, при которой обеспечивается адекватность реальному процессу функционирования установки КЦА при разделении газовых смесей и концентрирования целевого газа (кислорода, водорода).

Заключение

Рассмотрены особенности организации процесса газоразделения по технологии короткоциклового адсорбции в многоадсорберных установках. Анализ циклограмм организации процесса газоразделения показал, что все возможные стадии в цикле могут быть представлены как стадии адсорбции или десорбции компонентов газовой смеси. Высокую точность расчета с использованием математической модели динамики сорбции целесообразно обеспечивать только на стадиях адсорбции и десорбции при прохождении значительных потоков газовой смеси через слой адсорбента; стадии уменьшения и повышения давления питающим потоком в адсорберах могут быть рассчитаны с использованием инженерных методов на основе балансовых соотношений.

Сформирован набор допущений при описании процессов адсорбционного разделения газов, опираясь на которые могут быть получены различные ФХМ (см. табл. 1) и соответственно ММ циклического процесса адсорбционного разделения газовых смесей.

Предложен алгоритм построения математической модели циклического процесса динамики сорбции минимальной сложности для выполнения расчетов динамики адсорбционного разделения газовых смесей с заданной точностью.

Список литературы

1. Рачинский, В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии / В. В. Рачинский. – М. : Наука, 1964. – 136 с.
2. Акулинин, Е. И. Экспериментальное исследование кинетики циклического адсорбционного процесса обогащения воздуха кислородом / Е. И. Акулинин, Д. С. Дворецкий, С. И. Дворецкий // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2021. – Т. 27, № 3. – С. 387 – 400. doi: 10.17277/vestnik.2021.03.pp.387-400
3. Parallel and Series Multi-Bed Pressure Swing Adsorption Processes for H₂ Recovery from a Lean Hydrogen Mixture / Y. Park, J.-H. Kang, D.-K. Moon, Y. Suk Jo, C.-H. Lee [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2021. – Vol. 408. – P. 127299. doi: 10.1016/j.cej.2020.127299
4. Optimization of Pressure Swing Adsorption for Hydrogen Purification Based on Box-Behnken Design Method / N. Zhang, P. Bénard, R. Chahine [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46, No. 7. – P. 5403 – 5417. doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.045
5. Multicomponent Adsorption of H₂, CH₄, CO and CO₂ in Zeolites NaX, CaX and MgX Evaluation of Performance in PSA Cycles for Hydrogen Purification / P. Brea, J. A. Delgado, V. I. Águeda [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2019. – Vol. 286. – P. 187 – 198. doi: 10.1016/j.micromeso.2019.05.021
6. Numerical Analysis of VPSA Technology Retrofitted to Steam Reforming Hydrogen Plants to Capture CO₂ and Produce Blue H₂ / M. Luberti, A. Brown, M. Balsamo, M. Capocelli // Energies. – 2022. – Vol. 15, No. 3. – 18 p. doi: 10.3390/en15031091
7. Effects of the Residence Time in Four-Bed Pressure Swing Adsorption Process / S.-I. Yang, J.-Y. Park, D.-K. Choi., S.-H. Kim // Separation Science and Technology. – 2009. – Vol. 44, No. 5. – P. 1023 – 1044. doi: 10.1080/01496390902729122
8. Machine Learning-Based Optimization for Hydrogen Purification Performance of Layered Bed Pressure Swing Adsorption / J. Xiao, C. Li, L. Fang [et al.] // International Journal of Energy Research. – 2020. – Vol. 44, No. 6. – P. 4475 – 4492. doi: 10.1002/er.5225
9. Modelling and Simulation of Two-Bed PSA Process for Separating H₂ from Methane Steam Reforming / H. Li, Z. Liao, J. Sun [et al.] // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2019. – Vol. 27, No. 8. – P. 1870 – 1878. doi: 10.1016/j.cjche.2018.11.022
10. A Parametric Study of Layered Bed PSA for Hydrogen Purification / A. M. Ribeiro, C. A. Grande, F. V. S. Lopes [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2008. – Vol. 63, No. 21. – P. 5258 – 5273. doi:10.1016/j.ces.2008.07.017
11. Пат. 7763086 США, B01J 7/00. Hydrogen Purification Process and System / Woods R. R., Porter B. F., Duraiswamy K. – № 12/205171 ; заявл. 12.02.2009 ; опубл. 27.07.2010. – 12 с.
12. Пат. 9675927 США, B01D 53/047. Method for Hydrogen Production by Pressure Swing Adsorption / Shimizu T., Ikeda K., Kawashima S. [et al.]. – № 14/905571 ; заявл. 23.01.2016 ; опубл. 13.01.2017. – 29 с.

13. Пат. 10632414 США, B01D 53/047. Integration of Pressure Swing Adsorption and Hydroprocessing for Improved Hydrogen Utilization / Russell B. P., Wegerer D. A., Pandey G. – № 15/880091 ; заявл. 25.01.2019 ; опубл. 28.04.2020. – 10 с.
14. Пат. 10780387 США, B01D 53/047. System and Method for Gas Quality and Efficiency of a Pressure Swing Adsorption Gas Separation Unit / Siegel S. M. – № 16/894520 ; заявл. 05.06.2020 ; опубл. 22.09.2020. – 8 с.
15. Пат. 8496733 США, B01D 53/047. Large Scale Pressure Swing Adsorption Systems Having Process Cycles Operating in Normal and Turndown Modes / Baksh M. S. A., Simo M. – № 13/004719 ; заявл. 12.07.2012 ; опубл. 30.07.2013. – 24 с.
16. Пат. 8790618 США, C01B 3/02. Systems and Methods for Initiating Operation of Pressure Swing Adsorption Systems and Hydrogen-Producing Fuel Processing Systems Incorporating the Same / Adams P. M., Givens J. A., LaVen A. [et al.]. – № 12/963530 ; заявл. 23.06.2011 ; опубл. 29.07.2014. – 26 с.
17. Пат. 8551217 США, B01D 53/047. Six Bed Pressure Swing Adsorption Process Operating in Normal and Turndown Modes / Baksh M. S. A., Simo M. – № 13/185099 ; заявл. 24.01.2013 ; опубл. 08.10.2013. – 16 с.
18. Пат. 8491704 США, B01D 53/047. Six Bed Pressure Swing Adsorption Process Operating in Normal and Turndown Modes / Baksh M. S. A., Simo M. – № 13/004706 ; заявл. 11.06.2011 ; опубл. 12.07.2012. – 16 с.
19. Пат. 6315818 США, B01D 53/053. Process for the Purification of a Gas by Adsorption / Monereau C. – № 09/482,890 ; заявл. 29.01.1999 ; опубл. 13.11.2001. – 7 с.
20. Пат. 6045603 США, B01D 53/047. Two Phase Pressure Swing Adsorption Process / Chen Y., Kapoor A., Ramprasad N. – № 09/138,142 ; заявл. 21.08.1998 ; опубл. 4.04.2000. – 8 с.
21. Пат. 6340382 США, C01B 3/56. Pressure Swing Adsorption Process for the Production of Hydrogen / Baksh M. S. A., Ackley M. W. – № 09/373,749 ; заявл. 13.08.1999 ; опубл. 22.01.2002. – 19 с.
22. Пат. 6454838 США, C01B 3/56. Six Bed Pressure Swing Adsorption Process with Four Steps of Pressure Equalization / Xu J., Weist Jr. E. L. – № 09/598613 ; заявл. 21.01.2000 ; опубл. 24.09.2002. – 6 с.
23. Пат. 6210466 США, C01B 3/56. Very large-Scale Pressure Swing Adsorption Processes / Whysall M., Wagemans L. J. M. – № 09/371654 ; заявл. 10.08.1999 ; опубл. 03.04.2001. – 10 с.
24. Пат. 8435328 США, B01D 53/047. Ten Bed Pressure Swing Adsorption Process Operating in Normal and Turndown Modes / Baksh M. S. A., Simo M. – № 13/004,731 ; заявл. 12.07.2012 ; опубл. 07.05.2013. – 23 с.
25. Пат. 7988765 США, B01D 53/02. Systems and Processes for Processing Hydrogen and Carbon Monoxide / Allam R. J. – № 12/390100 ; заявл. 27.08.2009 ; опубл. 02.08.2011. – 23 с.
26. Пат. 8303930 США, B01D 53/02. Processes for the Recovery of High Purity Hydrogen and High Purity Carbon Dioxide / Chen Y., Fair G. – № 12/570346 ; заявл. 18.11.2010 ; опубл. 06.11.2012. – 12 с.
27. Пат. 8431082 США, B01D 50/00. Apparatus and Method for Producing Purified Hydrogen Gas by a Pressure Swing Adsorption Processes / Kamei T., Takimoto Y. – № 13/546344 ; заявл. 01.11.2012 ; опубл. 30.04.2013. – 8 с.
28. Пат. 8241401 США, B01D 59/26. Apparatus and Method for Producing Purified Hydrogen Gas by a Pressure Swing Adsorption Processes / Kamei T., Takimoto Y. – № 12/917875 ; заявл. 02.11.2010 ; опубл. 03.05.2012. – 8 с.
29. Пат. 11091704 США, C10G 59/02. Integration of Pressure Swing Adsorption with Hydrocracking for Improved Hydrogen and Liquids Recovery / Wegerer D. A., Russell B. P., Pandey G. – № 16/256702 ; заявл. 25.07.2019 ; опубл. 17.08.2021. – 7 с.
30. Пат. 9586819 США, C01B 3/48. Process for Producing Hydrogen / Xu J., Peng X.-D. – № 14/713351 ; заявл. 17.11.2016 ; опубл. 07.03.2017. – 21 с.

31. Шумяцкий, Ю. И. Промышленные адсорбционные процессы / Ю. И. Шумяцкий. – М. : КолосС, 2009. – 183 с.
32. Simulation and Experimental Results of a PSA Process for Production of Hydrogen Used in Fuel Cells / A. Abdeljaoued, F. Relvas, A. Mendes, M. Chahbani // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2018. – Vol. 6, No. 1. – P. 338 – 355. doi: 10.1016/j.jece.2017.12.010
33. Isorb : [сайт]. – Текст: электрон. – URL: <https://quantatec.ru/surface/gas-sorbition/isorb/> (дата обращения: 22.05.2023).
34. Ruthven, D. M. Pressure Swing Adsorption / D. M. Ruthven, S. Farooq, K. S. Knaebel. – New York, 1993. – 189 p.
35. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – 2-е изд. – М. : Химия, 1984. – 592 с.
36. Математическое моделирование технологических процессов : учеб. пособие / В. С. Балакирев, С. И. Дворецкий, Н. Н. Аниськина, В. Н. Акишин ; под ред. В. С. Балакирева. – 2-е изд., перераб. – Ярославль : ИД Н. П. Пастухова, 2020. – 262 с.
37. Ergun, S. Fluid Flow Through Packed Columns / S. Ergun // Chemical Engineering Progress. – 1952. – Vol. 48. – P. 89 – 94.
38. Белоглазов, И. Н. Основы расчета фильтрационных процессов / И. Н. Белоглазов, В. О. Голубев. – М. : Руда и Металлы, 2002. – 210 с.
39. Ruthven, D. M. Principles of Adsorption Processes / D. M. Ruthven. – New York : John Wiley and Sons, 1984. – 464 p.
40. Mathematical Modeling of Hydrogen Production Process by Pressure Swing Adsorption Method / E. I. Akulinin, A. A. Ishin, S. A. Skvortsov, D. S. Dvoretzkiy, S. I. Dvoretzkiy // Advanced Materials and Technologies. – 2017. – No. 2. – P. 38 – 49. doi: 10.17277/amt.2017.02.pp.038-049
41. Modeling and Analysis of Dynamics of Pressure Swing Adsorption Process for Synthesis Gas Separation and Hydrogen Production / E. I. Akulinin, O. O. Golubyatnikov, A. N. Labutin, D. S. Dvoretzkiy, S. I. Dvoretzkiy // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2020. – Т. 26, № 3. – С. 342 – 356. doi: 10.17277/vestnik.2020.03.pp.342-356

Sorption Dynamics Modeling in Cyclic Adsorption Processes of Gas Mixture Separation

S. I. Dvoretzkiy¹, D. S. Dvoretzkiy¹, E. I. Akulinin¹, V. B. Usachev², V. A. Belyaev²

*Department of Technologies and Equipment for Food and Chemical Industry (1),
bio-topt@yandex.ru; TSTU, Tambov, Russia;
JSC Research Institute NPO "Luch" (2), Protvinsky branch,
Moscow region, Protvino, Russia*

Keywords: model adequacy; structure determination algorithm; sorption dynamics; mathematical model; model structure; physicochemical model; cyclical process.

Abstract: The features of organizing the process of gas separation using short-cycle adsorption technology are considered. The problem statement was formulated and a generalized procedure was developed for constructing mathematical models of the cyclic process of sorption dynamics of increasing complexity with regard to physicochemical phenomena in the “gas mixture – adsorbent” system. An algorithm has been developed for determining the structure of a mathematical model of sorption

dynamics of minimal complexity, ensuring adequacy to the real process of operation of a short-cycle adsorption installation when separating gas mixtures and concentrating the product gas. Examples of constructing mathematical models of sorption dynamics of varying complexity are given.

References

1. Rachinskiy V.V. *Vvedeniye v obshchuyu teoriyu dinamiki sorbtsii i khromatografii* [Introduction to the general theory of the dynamics of sorption and chromatography], Moscow: Nauka, 1964, 136 p. (In Russ.)
2. Akulinin E.I., Dvoretzky D.S., Dvoretzky S.I. [Experimental study of the kinetics of the cyclic adsorption process of air enrichment with oxygen], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2021, vol. 27, no. 3, pp. 387-400. doi: 10.17277/vestnik.2021.03.pp.387-400 (In Russ., abstract in Eng.)
3. Park Y., Kang J.-H., Moon D.-K., Suk Jo Y., Lee C.-H. Parallel and series multi-bed pressure swing adsorption processes for H_2 recovery from a lean hydrogen mixture, *Chemical Engineering Journal*, 2021, vol. 408. pp. 127299. doi: 10.1016/j.cej.2020.127299
4. Zhang N., Bénard P., Chahine R., Yang T., Xiao J. Optimization of pressure swing adsorption for hydrogen purification based on box-behnken design method, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, no. 7, pp. 5403-5417. doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.045
5. Brea P., Delgado J.A., Águeda V.I., Gutiérrez P., Uguina M.A. Multicomponent adsorption of H_2 , CH_4 , CO and CO_2 in zeolites NaX, CaX and MgX evaluation of performance in PSA cycles for hydrogen purification, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, vol. 286, pp. 187-198. doi: 10.1016/j.micromeso.2019.05.021
6. Luberti M., Brown A., Balsamo M., Capocelli M. Numerical analysis of VPSA technology retrofitted to steam reforming hydrogen plants to capture CO_2 and produce blue H_2 , *Energies*, 2022, vol. 15, no. 3, 18 p. doi: 10.3390/en15031091
7. Yang S.-I., Park J.-Y., Choi D.-K., Kim S.-H. Effects of the residence time in four-bed pressure swing adsorption process, *Separation Science and Technology*, 2009, vol. 44, no. 5, pp. 1023-1044. doi: 10.1080/01496390902729122
8. Xiao J., Li C., Fang L., Böwer P., Wark M., Bénard P., Chahine R. Machine learning-based optimization for hydrogen purification performance of layered bed pressure swing adsorption, *International Journal of Energy Research*, 2020, vol. 44, no. 6, pp. 4475-4492. doi: 10.1002/er.5225
9. Li H., Liao Z., Sun J., Jiang B., Wang J., Yang Y. Modelling and simulation of two-bed PSA process for separating H_2 from methane steam reforming, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, vol. 27, no. 8, pp. 1870 – 1878. doi: 10.1016/j.cjche.2018.11.022
10. Ribeiro A.M., Grande C.A., Lopes F.V.S., Loureiro J.M., Rodrigues A.E. A parametric study of layered bed PSA for hydrogen purification, *Chemical Engineering Science*, 2008, vol. 63, no. 21, pp. 5258-5273. doi: 10.1016/j.ces.2008.07.017
11. Pat. 7763086 United States, B01J 7/00. *Hydrogen Purification Process and System*, Woods R. R., Porter B. F., Duraiswamy K.; Appl. No. 12/205,171; Filed February 12, 2009; Pub. July 27, 2010, 12 p.
12. Pat. 9675927 United States, B01D 53/047. *Method for Hydrogen Production by Pressure Swing Adsorption*, Shimizu T., Ikeda K., Kawashima S. [et al.]; Appl. No. 14/905,571; Filed January 23, 2016; Pub. January 13, 2017, 29 p.
13. Pat. 10632414 United States, B01D 53/047. *Integration of Pressure Swing Adsorption and Hydroprocessing for Improved Hydrogen Utilization*, Russell B.P.,

Wegerer D.A., Pandey G.; Appl. No. 15/880,091; Filed January 25, 2019; Pub. April 28, 2020, 10 p.

14. Pat. 10780387 United States, B01D 53/047. *System and Method for Gas Quality and Efficiency of a Pressure Swing Adsorption Gas Separation Unit*, Siegel S.M.; Appl. No. 16/894,520; Filed June 05, 2020; Pub. September 22, 2020, 8 p.

15. Pat. 8496733 United States, B01D 53/047. *Large Scale Pressure Swing Adsorption Systems Having Process Cycles Operating in Normal and Turndown Modes*, Baksh M.S.A., Simo M.; Appl. No. 13/004,719 ; Filed July 12, 2012; Pub. July 30, 2013, 24 p.

16. Pat. 8790618 United States, C01B 3/02. *Systems and Methods for Initiating Operation of Pressure Swing Adsorption Systems and Hydrogen-Producing Fuel Processing Systems Incorporating the Same*, Adams P.M., Givens J.A., LaVen A. [et al.]; Appl. No. 12/963,530; Filed June 23, 2011; Pub. July 29, 2014, 26 p.

17. Pat. 8551217 B01D 53/047. *Six Bed Pressure Swing Adsorption Process Operating in Normal and Turndown Modes*, Baksh M.S.A., Simo M.; Appl. No. 13/185,099; Filed January 24, 2013; Pub. October 08, 2013, 16 p.

18. Pat. 8491704 United States, B01D 53/047. *Six Bed Pressure Swing Adsorption Process Operating in Normal and Turndown Modes*, Baksh M.S.A., Simo M.; Appl. No. 13/004,706; Filed June 11, 2011; Pub. July 12, 2012, 16 p.

19. Pat. 6315818 United States, B01D 53/053. *Process for the Purification of a Gas by Adsorption*, Monereau C.; Appl. No. 09/482,890; Filed January 29, 1999; Pub. November 13, 2001, 7 p.

20. Pat. 6045603 United States, B01D 53/047. *Two Phase Pressure Swing Adsorption Process*, Chen Y., Kapoor A., Ramprasad N.; Appl. No. 09/138,142; Filed August 21, 1998; Pub. April 04, 2000, 8 p.

21. Pat. 6340382 United States, C01B 3/56. *Pressure Swing Adsorption Process for the Production of Hydrogen*, Baksh M.S.A., Ackley M.W.; Appl. No. 09/373,749; Filed August 13, 1999; Pub. January 22, 2002, 19 p.

22. Pat. 6454838 United States, C01B 3/56. *Six Bed Pressure Swing Adsorption Process with Four Steps of Pressure Equalization*, Xu J., Weist Jr. E.L.; Appl. No. 09/598,613; Filed January 21, 2000; Pub. September 24, 2002, 6 p.

23. Pat. 6210466 United States, C01B 3/56. *Very large-Scale Pressure Swing Adsorption Processes*, Whysall M., Wagemans L.J.M.; Appl. No. 09/371,654; Filed August 10, 1999; Pub. April 03, 2001, 10 p.

24. Pat. 8435328 United States, B01D 53/047. *Ten Bed Pressure Swing Adsorption Process Operating in Normal and Turndown Modes*, Baksh M.S.A., Simo M.; Appl. No. 13/004,731; Filed June 12, 2012; Pub. May 07, 2013, 23 p.

25. Pat. 7988765 United States, B01D 53/02. *Systems and Processes for Processing Hydrogen and Carbon Monoxide*, Allam R.J. Appl. No. 12/390,100; Filed August 27, 2009; Pub. August 02, 2011, 23 p.

26. Pat. 8303930 United States, B01D 53/02. *Processes for the Recovery of High Purity Hydrogen and High Purity Carbon Dioxide*, Chen Y., Fair G.; Appl. No. 12/570,346; Filed November 18, 2010; Pub. November 06, 2012, 12 p.

27. Pat. 8431082 United States, B01D 50/00. *Apparatus and Method for Producing Purified Hydrogen Gas by a Pressure Swing Adsorption Processes*, Kamei T., Takimoto Y.; Appl. No. 13/546,344; Filed November 01, 2012; Pub. April 30, 2013, 8 p.

28. Pat. 8241401 United States, B01D 59/26. *Apparatus and Method for Producing Purified Hydrogen Gas by a Pressure Swing Adsorption Processes*, Kamei T., Takimoto Y.; Appl. No. 12/917,875; Filed November 02, 2010; Pub. May 03, 2012, 8 p.

29. Pat. 11091704 United States, C10G 59/02. *Integration of Pressure Swing Adsorption with Hydrocracking for Improved Hydrogen and Liquids Recovery*,

Wegerer D.A., Russell B.P., Pandey G.; Appl. No. 16/256,702; Filed July 25, 2019; Pub. August 17, 2021, 7 p.

30. Pat. 9586819 United States, C01B 3/48. *Process for Producing Hydrogen*, Xu J., Peng X.-D.; Appl. No. 14/713,351; Filed November 17, 2016; Pub. Mart 07, 2017, 21 p.

31. Shumyatskiy Yu.I. *Promyshlennyye adsorbtsionnyye protsessy* [Industrial adsorption processes], Moscow: KolosS, 2009, 183 p. (In Russ.)

32. Abdeljaoued A., Relvas F., Mendes A., Chahbani M. Simulation and experimental results of a PSA process for production of hydrogen used in fuel cells, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, vol. 6, no. 1, pp. 338-355. doi: 10.1016/j.jece.2017.12.010

33. Isorb. available at: <https://quantatec.ru/surface/gas-sorbtion/isorb/> (accessed 22 May 2023).

34. Ruthven D.M., Farooq S., Knaebel K.S. *Pressure Swing Adsorption*, New York, 1993, 189 p.

35. Kel'tsev N.V. *Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki* [Fundamentals of adsorption technology], Moscow: Khimiya, 1984, 592 p. (In Russ.)

36. Balakirev V.S., Dvoretzkiy S.I., Anis'kina N.N., Akishin V.N. *Matematicheskoye modelirovaniye tekhnologicheskikh protsessov: ucheb. posobiye* [Mathematical modeling of technological processes: textbook. allowance], Yaroslavl': ID N.P. Pastukhova, 2020, 262 p. (In Russ.)

37. Ergun S. Fluid Flow Through Packed Columns, *Chemical Engineering Progress*, 1952, vol. 48, pp. 89-94.

38. Beloglazov I.N., Golubev V.O. *Osnovy rascheta fil'tratsionnykh protsessov* [Fundamentals of calculation of filtration processes], Moscow: Ruda i Metally, 2002, 210 p. (In Russ.)

39. Ruthven D.M. *Principles of Adsorption Processes*, New York: John Wiley and Sons, 1984, 464 p.

40. Akulinin E.I., Ishin A.A., Skvortsov S.A., Dvoretzkiy D.S., Dvoretzkiy S. I. Mathematical modeling of hydrogen production process by pressure swing adsorption method, *Advanced Materials and Technologies*, 2017, no. 2, pp. 38-49. doi: 10.17277/amt.2017.02.pp.038-049

41. Akulinin E.I., Golubyatnikov O.O., Labutin A.N., Dvoretzkiy D.S., Dvoretzkiy S.I. Modeling and analysis of dynamics of pressure swing adsorption process for synthesis gas separation and hydrogen production, *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2020, vol. 26, no. 3, pp. 342-356. doi: 10.17277/vestnik.2020.03.pp.342-356

Modellierung der Sorptionsdynamik in zyklischen Adsorptionsprozessen der Trennung von Gasgemischen

Zusammenfassung: Es sind die Besonderheiten der Organisation des Prozesses der Trennung von Gasen durch die Technologie der kurzen Adsorption betrachtet. Die Aufgabenstellung ist formuliert und ein generalisiertes Verfahren zur Konstruktion mathematischer Modelle des zyklischen Prozesses der Sorptionsdynamik mit zunehmender Komplexität auf der Grundlage der Berücksichtigung der Merkmale physikalisch-chemischer Phänomene im System «Gasgemisch – Adsorbent» entwickelt. Ein Algorithmus zur Bestimmung der Struktur des mathematischen Modells der Sorptionsdynamik mit minimaler Komplexität ist entwickelt, um sicherzustellen, dass die Kurzzyklus-Adsorptionsanlage bei der Trennung von Gasgemischen und der Konzentration von Lebensmitteln dem tatsächlichen Funktionsablauf angemessen ist. Beispiele für die Konstruktion mathematischer Modelle der Sorptionsdynamik unterschiedlicher Komplexität sind gegeben.

Modélisation de la dynamique de sorption dans les processus d'adsorption cyclique de la séparation des mélanges gazeux

Résumé: Sont examinées les particularités de l'organisation du processus de la séparation des gaz selon la technologie d'adsorption à cycle court. Est formulé un énoncé du problème; est élaborée une procédure généralisée pour la construction des modes mathématiques du processus cyclique de la dynamique de la sorption de complexité croissante à la base de la prise en compte des caractéristiques des phénomènes physico-chimiques dans le système «mélange gazeux-adsorbant». Est mis au point un algorithme pour déterminer la structure d'un modèle mathématique de la dynamique de sorption de complexité minimale assurant l'adéquation du processus réel du fonctionnement de l'installation d'adsorption à courte durée de vie lors de la séparation des mélanges gazeux et de la concentration du gaz produit. Sont donnés les exemples de la construction de modèles mathématiques de la dynamique de sorption de complexité variable.

Авторы: *Дворецкий Станислав Иванович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Технологии и оборудование пищевых и химических производств»; *Дворецкий Дмитрий Станиславович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологии и оборудование пищевых и химических производств»; *Акулинин Евгений Игоревич* – доктор технических наук, доцент кафедры «Технологии и оборудование пищевых и химических производств», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия; *Усачев Владимир Борисович* – директор; *Беляев Владимир Андреевич* – начальник ОХР; Протвинский филиал АО «НИИ НПО «Луч», Московская обл., Протвино, Россия.